



Translation of JP-A-60-14762

Specification

1. Title of the Invention

Battery

2. Claims

1. A battery comprising a conductive and organic complex as an electrode active material, said conductive and organic complex being formed from an organic compound cation or anion and an electrolytic ion.

2. The battery in accordance with claim 1, wherein said organic compound is an electron donative organic compound or an electron receptive organic compound that is used in electrocrystallization.

3. Detailed Description of the Invention

The present invention relates to a battery, and, more particularly, to a battery that uses a conductive and organic complex as an electrode active material.

Conventionally used electrode active materials for batteries are mostly inorganic compounds, and a large number of inorganic compounds have been known so far. However, only limited kinds are practically usable, and most of them usually provide low battery voltages.

Meanwhile, with the recent reduction in size and weight of electronic appliances due to the application of electronics, small-sized high-energy-density batteries have been drawing attention as the power source for such appliances.

They have been actively studied, and some of them have been commercialized. The studies of such small-sized high-energy-density batteries have been mainly directed to lithium batteries. This is because lithium has the lowest oxidation-reduction potential and the least electrochemical equivalent of the existing metals, and the use of lithium as the negative electrode therefore has the possibility of being able to provide a battery having the highest energy density. Since lithium reacts violently with water, a battery using a lithium electrode inevitably requires the use of an organic solvent containing no water. Batteries of this kind are called organic batteries. Organic batteries are generally characterized by their high energy densities, wide operating temperature ranges and good long-term storage characteristics. Thus, positive electrode active materials that can be used when a lithium electrode is used as the negative electrode have been researched, and a large number of inorganic compounds, such as halides, oxides and sulfides of metals, have been studied. However, with respect to organic compounds, only nitro compounds and quinone compounds have been studied, and, in addition, there are problems in that many of them dissolve in an electrolyte solution and react with lithium, thereby making the battery voltage unstable or making the battery life short.

As a result of diligent study of how to solve such problems, the present inventors have found that the use of a

specific conductive and organic complex as an electrode active material of a battery makes it possible to obtain a stable battery with a high battery voltage and a long life. The present invention is achieved based on such finding.

That is, the present invention provides a battery that uses a conductive and organic complex formed from an organic compound cation or anion and an electrolytic ion as an electrode active material.

The conductive and organic complex used as the electrode active material of the battery of the present invention is produced by electrochemical or other methods. Specifically, an electrochemical method is a method of synthesizing a conductive and organic complex in the system of an intended battery, i.e., a method of immersing two electrodes in an electrolyte solution containing an organic compound and an electrolytic ion that combines with a cation or an anion of the organic compound to form a conductive and organic complex (hereinafter one of the two electrodes that reacts with the conductive and organic complex is referred to as a second electrode, and the other electrode is referred to as a first electrode). If a conductive and organic complex is electrochemically synthesized in the system of an intended battery, the resultant conductive and organic complex can be used as it is after the electrolysis in order to produce a primary or secondary battery. Alternatively, the second electrode having the conductive and organic complex on the

surface thereof is removed from the electrolysis vessel, and then it can be used to produce another battery. On the other hand, if a conductive and organic complex is synthesized separately, the conductive and organic complex can be used as the second electrode by providing, for example, a current collector for contact, and the second electrode can be used to produce a battery by interposing, between the second electrode and the first electrode, a solid electrolyte or non-woven fabric impregnated with an electrolyte solution, for example, an ion conductor made of the same chemical species as the metal of the first electrode or an electrolytic ion that combines with an organic compound to form a conductive and organic complex. The assembly and process of the battery of the present invention including the preparation of the conductive and organic complex is preferably performed in an atmosphere of an inert gas, such as argon.

The organic compound used in the present invention may be any compound whose cation or anion combines with an electrolytic ion in an electrolyte solution or the solid electrolyte to form a conductive and organic complex, and there is no particular limitation. However, in the case of using an electrolyte solution, the conductive and organic complex is preferably insoluble or slightly soluble in the solvent. Exemplary organic compounds satisfying such requirements include compounds that can be generally used in electrocrystallization (electrochemical crystal growth method),

for example, electron donative organic compounds and electron receptive organic compounds. Exemplary electron donative organic compounds include: compounds with a fulvalene skeleton, such as tetrathiafulvalene (TTF), tetramethyltetraselenafulvalene (TMTSF), and tetratelluriumfulvalene; tetrathiatetracene (TTT), tetraselenatetracene, tetratelluriumtetracene, and similar compounds having an anthracene or naphthalene skeleton; polycyclic compounds, such as perylene, pyrene, anthracene, tetracene, and naphthalene; aromatic amine compounds; and tetraphenyl dithiapyraniliden and derivatives thereof. Also, exemplary electron receptive organic compounds include; tetracyanoparaquinodimethane (TCNQ) and derivatives thereof; tetrachloroparabenzquinone, dichlorodicyanoparabenzquinone, and tetracyanoethylene (TCNE).

Exemplary electrolytic ions forming a conductive and organic complex include: anions that combine with a cation of an organic compound to form the complex, such as ClO_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , TeF_6^- , ReO_4^- and halogen ion; and cations that combine with an anion of an organic compound to form the complex, such as cations of alkali metals or alkaline-earth metals, for example, Cu^+ , Ag^+ , Li^+ , and Na^+ .

The solvent of the electrolyte solution is an aprotic organic solvent, and tetrahydrofuran (THF), propylene carbonate, γ -butyrolactone, dimethylformamide, acetonitrile, dioxane, N-methylpyrrolidone, or the like can be used.

Particularly preferred are those that have a relatively high dielectric constant and dissolve the organic compound well.

Exemplary first electrodes include alkali metals, alkaline-earth metals, gold, silver, copper, etc.

Exemplary second electrodes include platinum, nickel, aluminum, etc.

The present invention is hereinafter referred to by way of examples.

Example 1

A battery as illustrated in FIG. 1 was assembled and examined for its charge/discharge characteristics by the following method.

(Battery)

FIG. 1 illustrates a battery that was used in this example, showing the state of an open circuit before charging. A lithium electrode 2 and a platinum electrode 1 for producing a conductive and organic complex by electrolysis are immersed in an electrolyte solution 3. The electrolyte solution 3 is prepared by dissolving 50 mg of perylene as the electron donative organic compound in 40 ml of a THF solution with a lithium perchlorate concentration of 0.5 M. The size of the electrode 1 is $10 \times 10 \times 0.5$ mm, and the lithium electrode 2 used was a 2-mm diameter platinum bar around which a 1-cm-wide lithium foil (thickness 0.5 mm) was wound twice. In this example, since there is a large distance between the two

electrodes, a separator was not placed between the two electrodes for preventing them from contacting each other. However, if the distance between the electrodes is reduced, a separator becomes necessary. The separator used for this purpose is preferably a glass fiber filter or non-woven fabric made of polyolefin such as polyethylene or polypropylene. The battery was assembled in an argon dry box.

(Charge/discharge test)

The battery was charged and discharged at a constant current of $80\ \mu\text{A}$ by means of a galvanostat, and the battery voltage was recorded by a recorder through a voltage follower. FIG. 2 shows the result.

Before the charge, the open circuit voltage was approximately 3.1 V, and after the constant current charge, the battery voltage became approximately 4.1 to 4.2 V. At this time, it was observed that a black complex of perylene was uniformly deposited on the surface of the electrode 1. After 18 hours following the start of the charge, the charger was removed, and the open circuit voltage at this time was approximately 4.0 V. The voltage was stable for more than several days. Next, the charged battery was discharged at a constant current, and a voltage plateau was found at approximately 3.6 to 3.7 V. After about 15 hours following the start of the discharge, the voltage dropped sharply. At this time, the black organic complex produced upon the charge was not observed on the surface of the electrode 1. More than

50 charge/discharge cycles were possible. Also, the energy density of this discharge was 282 mW·hour/g relative to the perylene complex, which corresponds to the amount of discharge capacity.

Example 2

In the battery used in Example 1, 50 mg of tetrathianaphthalene (TTN) was used in place of perylene. In the same manner as in Example 1 except for this, the charge and discharge characteristics were examined. However, the charge/discharge current was 50 μ A. After 15 hours of charge, the voltage was 3.5 V. Subsequently, the battery was discharged, and a voltage plateau was observed around 3.2 V. About 12 hours later, the voltage dropped sharply. Also, the voltage after the charge was stable for more than 3 days.

Example 3

A battery as illustrated in FIG. 3 was assembled and examined for its discharge characteristics by the following method.

(Battery)

FIG. 3 illustrates the battery that was used in this example, showing the state of an open circuit before discharge. In the figure, the numbers represent the followings.

- | | |
|-------|--|
| 4, 4' | Current collector plate made of platinum |
| 5 | Organic complex |

6	Solid electrolyte
7	Lithium electrode
8, 8'	Lead wire
9	Teflon holder

An organic complex 5 is a tablet (diameter 4 mm, thickness 0.2 mm) of $\text{TTN} \cdot \text{ClO}_4$ complex obtained by electrocrystallization. A solid electrolyte 6 is a lithium conductor that was produced by dissolving polyethylene oxide and lithium perchlorate in a small amount of acetonitrile, forming it into a thin film, and removing the solvent. This solid electrolyte 6 was sandwiched between the organic complex 5 and a lithium electrode 7, which was then sandwiched between platinum current collector plates 4 and 4', to which lead wires 8 and 8' were attached. This was placed in a Teflon holder 9. The battery assembly and discharge test were performed in an argon atmosphere, and the discharge test was performed at 60°C.

(Discharge test)

A discharge test was performed in the same manner as in Example 1, except that the constant current discharge was performed at 1 μA . FIG. 4 shows the result.

The open circuit voltage was 3.3 V and stable for more than 5 days. Also, the discharge voltage was 3.2 V, and the energy density of this discharge was approximately 30 mW · hour/g relative to the weight of the $\text{TTN} \cdot \text{ClO}_4$ complex used.

Example 4

The lithium ion solid electrolyte used in Example 3 was used. This solid electrolyte was sandwiched between the TCNQ tablet (diameter 4 mm, thickness 0.3 mm) and lithium foil, which was then placed in a Teflon battery holder as illustrated in FIG. 3. A constant current ($1\ \mu\text{A}$) discharge was performed, and the resultant discharge voltage was flat and 2.6 V.

Brief Description of Drawings

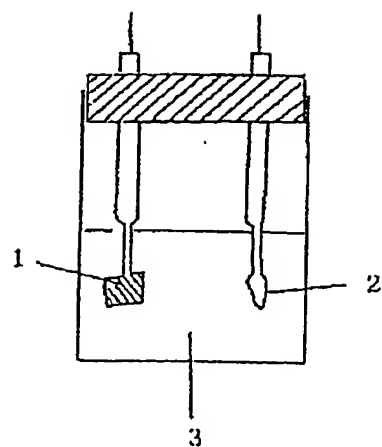
FIG. 1 is a diagram showing a battery using perylene as an electron donative organic compound in the state of an open circuit before the battery is charged;

FIG. 2 is a graph showing the charge/discharge characteristics of the battery of FIG. 1;

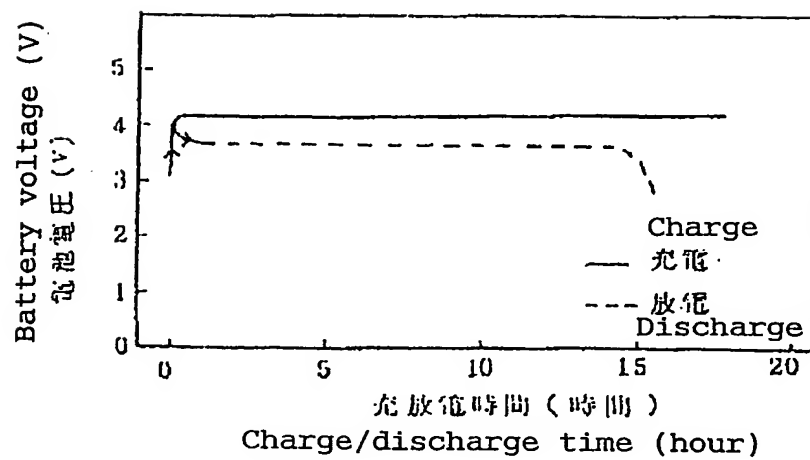
FIG. 3 is a diagram showing a battery using $\text{TTN} \cdot \text{ClO}_4$ complex as a conductive and organic complex in the state of an open circuit before the battery is discharged; and

FIG. 4 is a graph showing the discharge characteristics of the battery of FIG. 3.

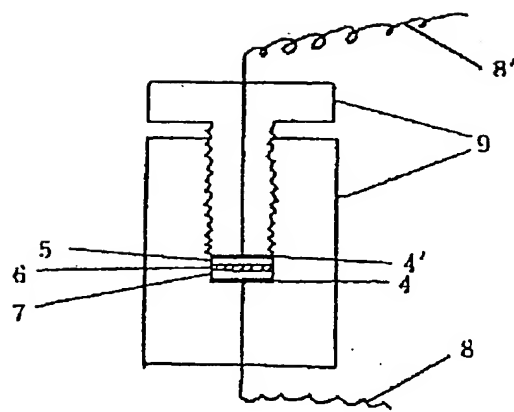
第 1 図 FIG. 1



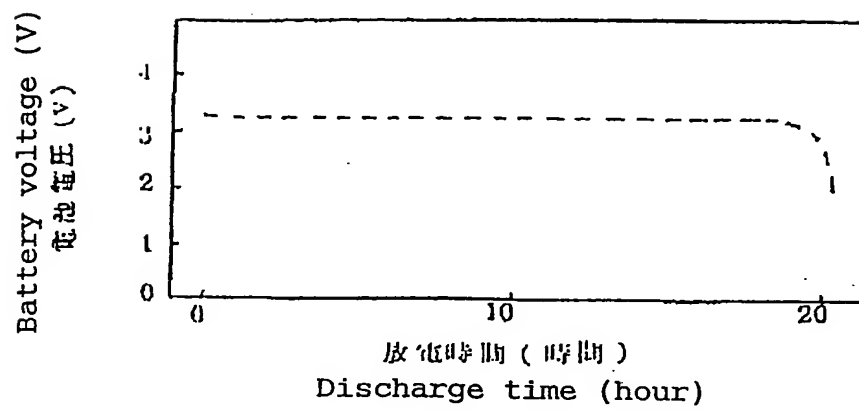
第 2 図 FIG. 2



第 3 圖 FIG. 3



第 4 圖 FIG. 4



⑬ 日本国特許庁 (JP)
⑭ 公開特許公報 (A)

⑮ 特許出願公開
昭60—14762

⑯ Int. Cl.⁴
H 01 M 4/60

識別記号 庁内整理番号
2117—5H

⑰ 公開 昭和60年(1985)1月25日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑱ 電 池

⑲ 特 願 昭58—120991

⑳ 出 願 昭58(1983)7月5日

㉑ 発 明 者 三川礼
生駒市新旭ヶ丘11—16

㉒ 発 明 者 野上隆
豊中市新千里北町3丁目1番C
39—106

㉓ 発 明 者 田坂吉彦
高槻市奥天神町1丁目16—19

㉔ 発 明 者 名和政良
和歌山市西浜1450花王水軒社宅
237号

㉕ 出 願 人 花王石鹼株式会社
東京都中央区日本橋茅場町1丁
目14番10号

㉖ 代 理 人 弁理士 有賀三幸 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

電池

2. 特許請求の範囲

1. 有機化合物のカチオン又はアニオンと電解質イオンから形成される導電性有機錯体を電極活物質として用いることを特徴とする電池。

2. 有機化合物がエレクトロクリスタリゼーションに使用される電子供与性有機化合物又は電子受容性有機化合物である特許請求の範囲第1項記載の電池。

3. 発明の詳細な説明

本発明は電池に関し、更に詳しくは電極活物質として導電性有機錯体を用いた電池に関する。

従来より用いられている電池の電極活物質は無機化合物が主で、多数知られているが、実際に利用できるものは種類が限られ、またその電池電圧は一般に低いものがほとんどであつた。

一方、近年のエレクトロニクス技術を応用した電子機器の小型、軽量化に伴い、その電源として小型高エネルギー密度電池が注目され、盛んに研究されており、中には実用化が進んでいるものもある。この小型高エネルギー密度電池としては、リチウム電池が主な研究対象であるが、これはリチウムが現存する金属の中で最も卑な酸化還元電位と最小の電気化学当量を有するので、リチウムを負極とすれば最も高いエネルギー密度の電池が得ら

れる可能性をもっているためである。ところで、リチウムは水と激しく反応するため、リチウム電極を使用する電池では必然的に水を含まない有機溶媒を用いることとなり、この種の電池は有機電池と呼ばれている。有機電池は、一般に高エネルギー密度、広い作動温度範囲、長期保存性が期待できるのが特徴である。そこで、リチウム電極を負極とした場合の正極活物質が探索され、金属のハロゲン化物、酸化物、硫化物をはじめとする数多くの無機化合物が研究されてきた。然しながら、有機化合物に關してはニトロ化合物やキノン化合物が中心に検討されているのみであり、しかもその多くは電解溶液に溶解してリチウムと反応し電池電圧が不安定である、電池の

寿命が短い等の問題があつた。

本発明者は、斯かる問題点を解決すべく鋭意検討した結果、電池の電極活物質として特定の導電性有機錯体を用いれば電池電圧が高く、安定で、かつ寿命の長い電池が得られることを見出し本発明を完成した。

すなわち、本発明は有機化合物のカチオン又はアニオンと電解質イオンから形成される導電性有機錯体を電極活物質として用いる電池を提供するものである。

本発明の電池において電極活物質として用いられる導電性有機錯体は電気化学的方法、その他の方法によつても製造される。すなわち、電気化学的方法は目的とする電池の系内において導電性有機錯体を合成する方法で、

有機化合物、及びそのカチオン又はアニオンと導電性有機錯体を形成する電解質イオンを含有する電解質溶液に2つの電極(以下、導電性有機錯体が電極反応する電極を第2の電極、もう一方の電極を第1の電極と称する)を浸漬して電解を行なう方法である。斯くして得られた導電性有機錯体は、目的とする電池の系内で電気化学的に合成した場合には、電解後そのまま一次又は二次電池を構成することができる。また、表面に導電性有機錯体が存在する第2の電極を電解槽から取り出して、これを他の電池を構成するのに利用することもできる。一方、別途に合成した場合には、当該導電性有機錯体から集電板等によりコンタクトを取り、これを第2の電極とし、

第1の電極との間に固体電解質、または電解溶液を不織布等に浸み込ませたもの、例えば第1の金属電極と同じ化学種、若しくは有機化合物と導電性有機錯体を形成する電解質イオンからなるイオン導電体を介在させて電池を構成することができる。なお、本発明の電池の組み立て及び操作は、導電性有機錯体の調製も含めて、アルゴン等の不活性気体雰囲気下行うのが好ましい。

本発明に使用する有機化合物は、そのカチオン又はアニオンが電解質溶液又は固体電解質中の電解質イオンと導電性有機錯体を形成するものであればよく特に制限は無いが、電解質溶液を使用する場合には導電性有機錯体が溶媒に不溶若しくは難溶であることが好ま

しい。斯かる条件を満足する有機化合物としては、一般にエレクトロクリスタリゼーション（電気化学的結晶成長法）に用いることのできる化合物が挙げられ、電子供与性有機化合物及び電子受容性有機化合物がある。電子供与性有機化合物としては、例えばテトラシアフルバレン（TTF）、テトラメチルテトラセレナフルバレン（TMTSF）、テトラチルフルバレン等のフルバレン骨格を有する化合物；テトラシアテトラセン（TTT）、テトラセレナテトラセン、テトラチルテトラセン及びナフタレンやアントラセン骨格を有する類似化合物；ペリレン、ビレン、アントラセン、テトラセン、ナフタレン等の縮合多環化合物；芳香族アミン化合物；テトラフェニル

ジシアビラニリデン及びその誘導体を挙げることができる。また、電子受容性有機化合物としては、例えばテトラシアノバラキノジメタン（TCNQ）及びその誘導体；テトラクロロバラベンゾキノン、ジクロロジシアノバラベンゾキノン、テトラシアノエチレン（TCNE）等を挙げることができる。

導電性有機錯体を形成する電解質イオンとしては、有機化合物のカチオンと当該錯体を形成するものとして、例えば C_2O_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 TaF_6^- 、 ReO_4^- 、ハロゲンイオン等のアニオンを、また有機化合物のアニオンと当該錯体を形成するものとして、 Co^+ 、 As^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属等のカチオンを挙げることができる。

電解質溶液の溶媒は非プロトン性有機溶媒であり、テトラヒドロフラン（THF）、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ジオキサン、N-メチルピロリドン等を用いることができ、特に比較的高誘電率で有機化合物をよく溶かすものが好ましい。

第1の電極としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、金、銀、銅等を挙げることができる。

第2の電極としては白金、ニッケル、アルミニウム等を挙げることができる。

次に実施例を挙げ本発明を説明する。

実施例1

第1図に示す電池を組み立て、その充放電

特性を下記方法により調べた。

〔電池〕

第1図は本実施例において使用した電池であり、充電前の開回路の状態を示すもので、リチウム電極2及び電解により導電性有機錯体を形成させるための白金電極1が電解質溶液3中に浸漬されている。電解質溶液3は過塩素酸リチウム0.5M濃度のTHF溶液40mlに電子供与性有機化合物としてペリレン50mgを溶解したものである。なお、電極1の大きさは $10 \times 10 \times 0.5$ mmであり、リチウム電極2としては直径2 mmの白金棒に巾1 cmのリチウム箔（厚さ0.5 mm）を2回巻きつけて使用した。なお、本実施例においては両電極間距離が遠いため両電極間に接触防止

のためのセパレータを配置していないが、電極間距離を近づける場合にはセパレータが必要となる。この時利用できるセパレータとしてはグラスファイバーフィルター、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンからなる不織布が好ましい。なお、電池の組み立てはアルゴンドライボックス内で行った。

〔充放電試験〕

充放電はガルバノスタットにより80 μ Aの定電流で行い、電池電圧はボルテージホロワーを通してレコーダーに記録させた。その結果を第2図に示す。

充電する前の開回路電圧は約3.1 Vであり、定電流充電したところ、電池電圧は約4.1～4.2 Vになった。この時、電極1の表面にベ

リレンの黒色錯体が一様に析出しているのが認められた。充電開始18時間後充電電源を取り去った時の電池の開回路電圧は約4.0 Vあり数日以上安定であつた。次にこの充電した電池を定電流で放電を行つたところ、約3.6～3.7 Vに電圧の平坦部が見られ、放電開始約15時間後電圧が著しく降下した。この時、充電時に生成した黒色の有機錯体は電極1の表面には認められなかつた。この充電サイクルは50回以上可能であつた。また、この放電におけるエネルギー密度は、放電電荷量に相当するベリレン錯体基準で282 mW・時/gであつた。

実施例2

実施例1に使用した電池において、ベリレ

ンの代りにテトラチアナフタレン(TTN)

50 mgを用いる以外は実施例1と同様にして充放電特性を調べた。ただし、充放電電流としては50 μ Aを使用した。15時間充電後の電圧は3.5 Vであり、次いで放電を行つたところ、3.2 V付近に電圧の平坦部分がみられ12時間後著しく電圧が降下した。また充電後の電圧は3日以上安定であつた。

実施例3

第3図に示す電池を組み立て、その放電特性を下記方法により調べた。

〔電池〕

第3図は本実施例において使用した電池で、放電前の開回路の状態を示すものである。なお、図中の各番号は次のものを示す。

4、4' ----- 白金よりなる集電板

5 ----- 有機錯体

6 ----- 固体電解質

7 ----- リチウム電極

8、8' ----- リード線

9 ----- テフロン製ホルダー

有機錯体5はエレクトロクリスタリゼーションにより得られたTTN·C₂O₄錯体をタブレット状(直径4 mm、厚さ0.2 mm)にしたものである。固体電解質6はポリエチレンオキサイドと過塩素酸リチウムを少量のアセトニトリルに溶かし、次いで薄膜に成形し、溶媒を除去して製造したリチウム導電体である。この固体電解質6を有機錯体5とリチウム電極7ではさみ、更にその外側に白金集電板4及び

4'を取り付け、これよりリード線8及び8'を取り出して、テフロン製ホルダー9に収納した。なお、電池の組み立て及び放電試験はアルゴン雰囲気下で行ない、放電試験は60℃にて行つた。

〔放電試験〕

実施例1と同様にして、ただし定電流放電は1 μ Aで行つた。その結果を第4図に示す。

開回路電圧は3.3 Vであり、5日間以上安定であつた。また放電電圧は3.2 Vであり、この放電におけるエネルギー密度は用いたTTN \cdot ClO₄錯体の重量基準で約30 mW \cdot 時/gであつた。

実施例4

実施例3に用いたリチウムイオン固体電解

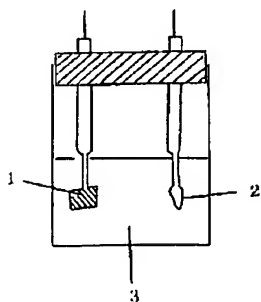
質を用い、タブレット状(直径4 mm、厚さ0.3 mm)にしたTCNQとリチウム箔にて固体電解質をはさみ第3図に示したテフロン性電池ホルダーに収納し定電流(1 μ A)放電を行つたところ2.6 Vの平坦性のよい放電電圧を示した。

図面の簡単な説明

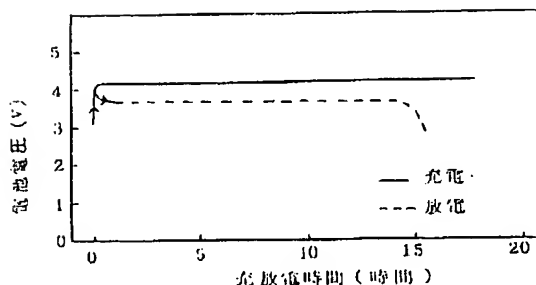
第1図は電子供与性有機化合物としてペリレンを用いた電池で充電前の開回路状態を示す図面、第2図は第1図の電池の充放電特性を示す図面、第3図は導電性有機錯体としてTTN \cdot ClO₄錯体を用いた電池で放電前の開回路状態を示す図面、第4図は第3図の電池の放電特性を示す図面である。

以 上

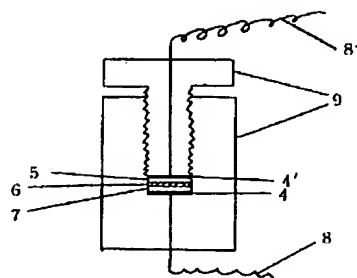
第1図



第2図



第3図



第4図

